

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

Re: Application of: BEISSWENGER et al.
Serial No.: To Be Assigned
Filed: Herewith
For: **MEMBRANE MODULE FOR HYDROGEN
SEPARATION**

Mail Stop PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

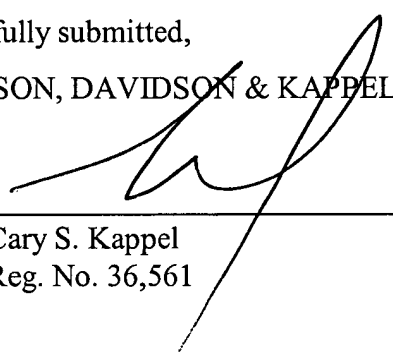
July 3, 2003

LETTER RE: PRIORITY

Sir:

Applicant hereby claims priority of German Application Serial No. 102 30 342.8, filed July 5, 2002. A certified copy is enclosed.

Respectfully submitted,
DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC

By 
Cary S. Kappel
Reg. No. 36,561

Davidson, Davidson & Kappel, LLC
485 Seventh Avenue, 14th Floor
New York, New York 10018
(212) 736-1940

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 30 342.8

Anmeldetag: 05. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG,
Stuttgart/DE

Bezeichnung: Membranmodul zur Wasserstoffabtrennung

IPC: B 01 D 53/22

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Agurks

DaimlerChrysler AG

IPM/U/Que
01.07.2002Membranmodul zur Wasserstoffabtrennung

Die Erfindung betrifft ein Membranmodul zur Wasserstoffabtrennung.

Brennstoffzellensysteme, insbesondere solche für mobile Anwendungen, können durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Methanol, Benzin oder Diesel mit Wasserstoff versorgt werden. Das in einem Reformierungsprozess entstandene Produktgas enthält neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf. Insbesondere das Kohlenmonoxid muss für die Anwendung in der Brennstoffzelle entfernt werden, da dieses Gas als Katalysatorgift wirkt und zu einer Leistungseinbuße in der Brennstoffzelle führt.

Für die Wasserstoffabtrennung werden seit langem Membranen eingesetzt, die aus verschiedenen Materialien wie zum Beispiel Keramik, Glas, Polymer oder Metall bestehen können. Metallmembranen zeichnen sich durch eine hohe Selektivität für Wasserstoff und eine hohe Temperaturstabilität aus, haben aber vergleichsweise niedrige Permeationsraten.

Um eine gewünschte Permeationsrate zu erreichen, verwendet man eine Vielzahl von Membranzellen mit jeweils einer wasserstoffselektiven Membran, die entweder nacheinander (seriell) oder nebeneinander (parallel) vom wasserstoffhaltigen Reformatgas angeströmt werden. Die Membranzellen werden aufeinander gestapelt, um ein kompaktes Membranmodul zu bilden.

Membranmodule mit serieller Anströmung sind zum Beispiel in der US 5 498 278 und der US 5 645 626 beschrieben.

Ein Membranmodul mit paralleler Anströmung, gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1, ist aus der WO 01/70376 bekannt

und enthält eine Vielzahl von ebenen Membranpaketen. Jedes Membranpaket enthält zwei Membranbaugruppen, die jeweils aus einem oder zwei Membranrahmen als Träger für eine wasserstoffselektive ebene Membran bestehen, sowie eine Stützstruktur zwischen den beiden Membranbaugruppen. Eine Vielzahl dieser Membranpakete sind zu einem kompakten Stapel mit ebenen Seitenflächen aufeinander gestapelt, wobei Zufuhrräume für Reformatgas zwischen den einzelnen Membranpaketen durch zwischengelegte Zufuhrrahmen offengehalten werden. Dieser Stapel wird oben und unten durch ebene Endplatten zusammengehalten und abgeschlossen.

Die Endplatten müssen den inneren Gasdruck des Membranmoduls gegen den Umgebungsdruck auffangen, ohne sich durchzubiegen. Da das dem Membranmodul zugeführte wasserstoffhaltige Reformatgas, das in einem vorgeschalteten Reformierungsprozess zum Beispiel aus Methanol, Benzin oder Diesel gewonnen wird, unter einem deutlich höherem Druck als dem Atmosphärendruck steht, müssen die Endplatten sehr stabil sein. Häufig werden sie ebenso wie viele andere Bestandteile des Membranmoduls aus Metall hergestellt und sind dementsprechend schwer. Entsprechend hoch ist ihre Wärmekapazität, so dass zur Erwärmung des Membranmoduls auf Betriebstemperatur viel Zeit und Leistung benötigt wird. Außerdem ist bauartbedingt eine vollständige druckfeste Verschweißung aller Membranpakete untereinander vonnöten, um die nötige Gasdichtigkeit zu erreichen. Daher ist das Membranmodul im Schadensfall irreparabel, da es unmöglich ist, die Schweißnähte zu öffnen, um eine defekte Membran zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Membranmodul mit geringerem Gewicht und geringerer Wärmekapazität zu schaffen. Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Membranmodul erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Membranpakete im wesentlichen kräftefrei übereinander liegen und von einer rotationssymmetrischen Druckhülle umschlossen sind. Die Druckhülle muss zwar dem Gasdruck des Reformatgases gegenüber dem Atmosphärendruck standhalten, wegen ihrer Rotationssymmetrie

kann sie aber sehr viel leichter ausgeführt werden als irgendwelche ebenen Endplatten. Außerdem kann das Reformatgas aus einem vorgeschalteten Reformierungsprozess besonders einfach zugeführt werden, da es an irgendeiner geeigneten Stelle in die Druckhülle eingeleitet werden kann, von wo aus es die Zufuhräume zwischen den Membranpaketen direkt erreichen kann.

Ein Membranmodul mit einer rotationssymmetrischen Hülle ist zwar an sich aus der oben erwähnten US 5 645 626 bekannt. Bei diesem Membranmodul nimmt die Hülle aber nicht nur den Gasdruck auf, sondern auch eine Kraft, mit der die kreisrunden und seriell verbundenen Membranpakete aufeinander gepresst werden, und muss entsprechend stabiler ausgelegt werden als bei der vorliegenden Erfindung.

Bei rohrförmigen Membranen ist es überdies bekannt, diese im wesentlichen kräftefrei in einer rotationssymmetrischen Druckhülle einzuschließen, wie zum Beispiel in der oben erwähnten US 5 498 278 beschrieben. Ebene Membranen hat man aber bisher nicht auf diese Weise eingeschlossen, sondern stets entsprechend stabile ebene Endplatten vorgesehen.

In der bevorzugten Ausführungsform haben die Membranpakete mindestens eine gerade Kante, mit der sie an einem Membranpakethalter befestigt sind, der Öffnungen zur Ableitung von Permeatgas enthält, das heißt des durch die Membranen diffundierten Wasserstoffs. Da die Membranpakete im wesentlichen kräftefrei festgehalten werden, brauchen an die Befestigungen der Membranpakete am Membranpakethalter keine großen Ansprüche gestellt werden.

Die Öffnungen im Membranpakethalter können außerhalb der Druckhülle mit einem gemeinsamen Ableitungsrohr verbunden werden. Zum Beispiel kann sich auf der von der Druckhülle abgewandten Seite des Membranpakethalters ein Sammler befinden, z.B. eine angeflanschte topfförmige Hülle, in der das Permeatgas aus allen Membranpaketen gesammelt und über eine Rohrleitung abgeführt wird. Da der Permeatgas-Druck nur wenig

etwas mehr als Atmosphärendruck ist, muss die Hülle des Sammlers einen wesentlich geringeren Druck aushalten als die reformatseitige Druckhülle, die z.B. unter einem Druck von 10 bis 125 Atmosphären steht.

Vorzugsweise bildet der Membranpakethalter eine Grundfläche der rotationssymmetrischen Druckhülle, und im Idealfall ist der Membranpakethalter kreisförmig und ist die rotationssymmetrische Druckhülle zylindrisch.

Das Raffinatgas, das heißt das wasserstoffabgereicherte Reformatgas, kann zum Beispiel in einer Ringleitung um den Stapel Membranpakete herum aufgefangen und entweder an geeigneter Stelle durch die Druckhülle hindurch oder über eine oder mehrere zusätzliche Öffnungen im Membranpakethalter abgeleitet werden.

Zur Abstützung der Membranen gegen die transmembrane Druckdifferenz und zur Ableitung des Reformatgases aus dem Raum zwischen den zwei Membranen eines Membranpakets verwendet man im Stand der Technik gasdurchlässige Stützstrukturen wie z.B. Drahtnetze oder andere poröse Materialien. Man hat auch Materialien mit unterschiedlicher Porosität übereinander geschichtet, wie z.B. in der oben erwähnten WO 01/70376 beschrieben, um einerseits möglichst ebene Auflageflächen für die Membranen zu schaffen und andererseits den Strömungswiderstand der Stützstruktur klein zu halten.

Einen wesentlich geringeren Strömungswiderstand erreicht man, wenn man an Stelle von mehr oder weniger unregelmäßigen oder gewundenen Stützstrukturen wie Drahtnetzen und dergleichen gelochte Stützfolien vorsieht, die die Membranen gegen die transmembrane Druckdifferenz abstützen, und zwischen die Stützfolien der zwei Membranen jeder Membranbaugruppe eine Stützplatte legt, die eine Vielzahl von geraden Rinnen enthält, die parallel zueinander und zu den Membranen verlaufen und zweckmäßigerweise in die Öffnungen im Membranpakethalter münden.

Auf diese Weise werden die Gasströmung von der Membran weg und die nachfolgende Gasströmung parallel zur Membran voneinander getrennt, und die jeweiligen Strömungswege können strömungsoptimiert werden, nämlich als gerade Kanäle und nicht als gewundene oder unregelmäßige Durchlässe wie im Falle von Drahtnetzen oder anderen porösen Strukturen.

Der Strömungswiderstand der Stützfolien kann durch geeignete Anordnung der Löcher optimiert werden, und die Stützplatten können auf einfache Weise aus Blech hergestellt werden, das mit Stegen versehen oder vielfach gebogen wird, um die Rinnen zu bilden.

Für gute Materialausnutzung des teuren Membranmaterials verwendet man rechteckige Membranen in Membranrahmen, die sowohl außen als auch innen rechteckig sind. Wenn man die Membranen entlang ihrer Kanten auf oder zwischen Membranrahmen schweißt, werden ihre Ecken im Betrieb stärker belastet als die Kanten. Solche Eckspannungen vermeidet eine Ausführungsform der Erfindung, bei der der innere Rand jedes Membranrahmens die Form eines Rechtecks mit gerundeten Ecken hat.

Gegenwärtig wird bevorzugt, jede Membran zwischen zwei Membranrahmen anzuordnen, um eine Membranbaugruppe zu bilden. Alternativ besteht die Möglichkeit, jede Membran auf nur einen Membranrahmen zu schweißen und den anderen Membranrahmen einzusparen.

Die oben beschriebene Stützkonstruktion kann zwar steifer gemacht werden als herkömmliche Stützstrukturen auf Basis von mehr oder weniger unregelmäßig geformten Materialien, jedoch gibt jede rationell herstellbare Stützkonstruktion ein wenig nach, wenn die Membranen unter Druck stehen. Dadurch entsteht eine Kerbbelastung des Membranmaterials an den membranseitigen Kanten der inneren Ränder der reformatseitigen Membranrahmen. Um diese Kerbbelastung zu vermindern, werden die genannten Kanten in einer Ausführungsform der Erfindung abgerundet.

Bei der Herstellung der Membranbaugruppen werden die Membranen normalerweise bei Raumtemperatur auf bzw. zwischen die Membranrahmen geschweißt. Das Membranmaterial hat aber einen wesentlich geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Edelstahl, aus dem die Membranrahmen normalerweise hergestellt werden. Da das Membranmodul bei ca. 400 °C betrieben wird, wird das Membranmaterial im Betrieb auf Zug belastet.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird dies durch eine Dehnungsreserve vermieden, die dadurch hergestellt wird, dass die ebene Oberfläche eines der beiden Membranrahmen einer Membranbaugruppe mit einer Rinne versehen wird, die sich rings um den inneren Rand des Membranrahmens erstreckt und die für einen Niederhalter zugänglich ist, mit dem die Membran während des Schweißens in die Rinne gedrückt wird.

Alternativ kann man die Membranrahmen aus einem rost- und säurebeständigen Stahl herstellen, der ungefähr den gleichen oder einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten wie das Membranmaterial hat.

Bei parallel angeströmten Membranpaketen wie hierin beschrieben ist es wichtig, dass alle Membranpakete möglichst gleichmäßig mit Reformatgas angeströmt werden, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen. Damit die ganz außen liegenden Membranen auf gleiche Weise wie die inneren Membranen angeströmt werden, wird auf dem obersten und untersten Membranpaket des Stapels Membranpakete ein ebenso großer Zufuhrraum wie zwischen zwei benachbarten Membranpaketen vorgesehen, wobei die obersten und untersten Zufuhrräume durch gasdichte Platten abgegrenzt werden, die den Stapel Membranpakete nach oben und nach unten abschließen.

Während der kontinuierlichen Diffusion von Wasserstoff durch die Membranen stellt sich in den Zufuhrräumen ein Wasserstoff-Konzentrationsgefälle senkrecht zur Membranoberfläche ein, das den theoretisch erwarteten Wirkungsgrad vermindert. Diesem

Effekt wird in einer Ausführungsform der Erfindung durch Einrichtungen zur Gasdurchwirbelung entgegengewirkt, die vorzugsweise plattenförmige Bauteile aus porösem Material sind, die die jeweiligen Zufuhr Räume im wesentlichen vollständig ausfüllen. Diese Bauteile macht man so porös, dass der Wirkungsgradgewinn aufgrund der Wasserstoffdurchmischung quer zur Folie größer ist als die Einbuße aufgrund des größeren Strömungswiderstandes.

Membranmodulen ist häufig eine Hochtemperatur-Katalysatorstufe vorgeschaltet, die aus Kohlenmonoxid und Wasser zusätzlichen Wasserstoff sowie Kohlendioxid erzeugt. Bei der Erfindung kann diese Hochtemperatur-Katalysatorstufe vorteilhaft innerhalb der Druckhülle untergebracht werden.

Die Zwischenräume zwischen dem Stapel Membranpakete und der rotationssymmetrischen Druckhülle können mit Isoliermaterial als Wärmedämmung nach der Außenseite gefüllt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Darin zeigen:

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht einer Membranbaugruppe,

Fig. 2 eine perspektivische Explosionsansicht eines Membranpakets,

Fig. 3 eine schematische Perspektivansicht eines Membranpakets,

Fig. 4 eine Draufsicht auf einen Membranpakethalter,

Fig. 5 eine schematische Perspektivansicht eines Membranpakets, das in einer zylindrischen Druckhülle eingebaut ist,

Fig. 6 eine schematische Schnittansicht einer Membranbaugruppe und einer zugehörigen Stützfolie,

Fig. 7 (a), (b) und (c) verschiedene Möglichkeiten zur Anordnung der Löcher in der Stützfolie,

Fig. 8 (a) eine Draufsicht auf eine Stützplatte zwischen zwei Membranbaugruppen, wobei Fig. 8 (b) und (c) schematische Schnittansichten von unterschiedlich geformten Stützplatten

sind,

Fig. 9 (a) und (b) Skizzen zur Veranschaulichung eines Details der Membranpakethalter,

Fig. 10 eine Skizze zur Veranschaulichung eines weiteren Details der Membranpakethalter,

Fig. 11 eine Skizze zur Veranschaulichung noch eines Details der Membranpakethalter, und

Fig. 12 eine schematische Schnittansicht durch ein Membranmodul ohne die Druckhülle und den Membranpakethalter.

Wie in Fig. 1 gezeigt, besteht eine Membranbaugruppe 2 aus einer rechteckigen dünnen Membran 4, die gasdicht zwischen zwei rechteckigen Membranrahmen 6 aus Metall (in der Regel Edelstahl) eingeschweißt ist, deren Außenmaße etwas größer und deren Innenmaße etwas kleiner als die Maße der Membran 4 sind.

Die Membran 4 ist bevorzugt eine Metallfolie aus Palladium, Palladiumlegierungen oder refraktären Metallen wie Vanadium, Niob und Tantal und deren Legierungen. Diese gewährleistet eine nahezu unendliche Selektivität für Wasserstoff und somit eine zur Versorgung von Brennstoffzellen ausreichende Reinheit des Permeatgases.

Wie in Figuren 2 und 3 angezeigt, werden zwei Membranbaugruppen 2 mit einer Stützkonstruktion 8 dazwischen bündig aufeinander gelegt, wobei die Stützkonstruktion 8 aus einem U-förmigen Stahlrahmen besteht, zwischen dessen Schenkeln sich eine

gasdurchlässige Stützstruktur 10 erstreckt. Die beiden Membranbaugruppen 2 und die Stützkonstruktion 8 werden an den drei Seiten, die den Seiten des U-förmigen Stahlrahmens der Stützkonstruktion 8 entsprechen, unter Spannung miteinander verschweißt.

Dadurch entsteht eine Schichtstruktur, die im Folgenden als Membranpaket 12 bezeichnet wird und in Fig. 3 gezeigt ist, wobei der durch die Membranen 4 diffundierte Wasserstoff an der offenen Seite des U-förmigen Stahlrahmens der Stützkonstruktion 8 entweichen kann, wie in Fig. 3 mit einem Pfeil angezeigt. Diese verschweißte Schichtstruktur des Membranpakets 12 gewährleistet mechanische Stabilität und Gasdichtigkeit, ohne dass irgendwelche Dichtungen vorgesehen werden müssen und das Membranpaket unter Vorspannung gesetzt werden muss, um die Dichtungen zu verpressen.

Eine Vielzahl dieser Membranpakete 12 wird in einen Membranpakethalter 14 eingesetzt, der in Fig. 4 gezeigt ist. Der Membranpakethalter 14 ist eine runde Stahlplatte, die eine Vielzahl von parallelen rechteckigen Schlitten 16 enthält, deren Dicke der Dicke der Membranpakete 12 entspricht und deren Länge der Länge der kürzeren Seite der Membranpakete 12 entspricht. Jedes Membranpaket 12 wird mit der Seite, an der der U-förmige Stahlrahmen der Stützkonstruktion 8 offen ist, in einen Schlitz 16 im Membranpakethalter 14 gesetzt, wobei Absätze 18 am Boden der Schlitten 16 Anschläge bilden, die ein Durchrutschen der Membranpakete 12 verhindern.

Die Schlitten 16 sind in regelmäßigen Abständen angeordnet, so dass zwischen je zwei Membranpaketen 12 ein rechteckiger Zufuhrraum freigehalten wird, über den wasserstoffhaltiges Reformatgas die Membranen 4 erreichen kann. Jeder Zufuhrraum kann im Prinzip drei offene Seiten haben, wenn die Membranpakete 12 völlig freistehend am Membranpakethalter 14 befestigt und entsprechend steif sind.

Andererseits werden die Membranpakete 12 möglichst material-

sparend konstruiert, da sich die auf sie wirkenden Gasdruckdifferenzen ausgleichen und man die Membranpakete 12 nicht gegen irgendwelche Gasdrücke abstützen muss. Solche relativ dünnen Membranpakete 12 werden im vorliegenden Ausführungsbeispiel auch an ihren Längsseiten durch geeignete Halterungen festgehalten, die außerdem die Zufuhrräume seitlich abdichten, oder die Membranpakete 12 werden an ihren Längsseiten miteinander verbunden, um einen selbsttragenden Block zu bilden. Dabei strömt das Reformatgas in Längsrichtung durch die Zufuhrräume in Richtung auf den Membranpakethalter 14, wenn es von der verbleibenden offen Seite her einströmt.

Die Halterungen beziehungsweise seitlichen Verbindungen der Membranpakete 12 müssen nur unwesentliche Kräfte aufnehmen, weshalb diese Art der Anbringung der Membranpakete 12 hier als im wesentlichen kräftefrei bezeichnet wird.

Wie in Fig. 5 gezeigt, wird der Membranpakethalter 14 mit den darin eingesetzten Membranpaketen 12, von denen in Fig. 5 nur eines gezeigt ist, von einem Hohlzylinder aus Metall umschlossen, der den gleichen Durchmesser wie der Membranpakethalter 14 hat und dessen anderes Ende geschlossen ist. Indem der Membranpakethalter 14 gasdicht mit dem Rand des Hohlzylinders verbunden wird, entsteht eine gasdichte Druckhülle 20 um die Membranpakete 12 herum.

Wenn man den Membranpakethalter 14 nicht durch Schweißen, sondern über Dichtungen mit dem Hohlzylinder verbindet, kann man das Membranmodul im Falle von Defekten leicht demontieren und reparieren. Oder man gestaltet den Hohlzylinder so, dass er an seinem dem Membranpakethalter 14 entgegengesetzten Ende durch einen abnehmbaren Deckel mit Dichtungen verschlossen ist. Die häufigste Art von Defekt ist, dass eine einzelne Membran 4 undicht ist, was einen Gasdurchbruch zur Permeatseite zur Folge hat. Nach dem Öffnen des Membranmoduls kann man die vor der defekten Membran 4 liegenden Gaseintrittsflächen gasdicht verschweißen und das Membranmodul nach dem Wiederausbau ohne große Leistungseinbuße weiterverwenden. Unter Umständen

kann man auch den entsprechenden Raffinataustrittsschlitz 16 außen am Membranpakethalter 14 zuschweißen, ohne die Druckhülle 20 des Membranmoduls zu öffnen.

Im Betrieb wird wasserstoffhaltiges Reformatgas, das in einem vorgeschalteten Reformierungsprozess zum Beispiel aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen gewonnen wird, unter einem Druck von zum Beispiel 12 bar und mit einer Temperatur von zum Beispiel 400 °C über ein angeschweißtes Rohr oder irgendeine andere gasdichte Durchführung im Hohlzylinder in die Druckhülle 20 geleitet. Das Reformatgas gelangt zwischen die Membranpakete 12, wo es die Membranen 4 beaufschlagt.

Der durch die Membranen 4 diffundierte Wasserstoff passiert die gasdurchlässigen Stützkonstruktionen 8 in den Membranpaketen 12 in Richtung auf die Schlitze 16 im Membranpakethalter 14 und wird auf der anderen Seite des Membranpakethalters 14 gesammelt und abgeleitet, z.B. in einem Sammler, der eine an den Membranpakethalter 14 angeflanschte topfförmige Hülle ist, in die alle Schlitze 16 im Membranpakethalter 14 münden und die mit einer Rohrleitung zur Weiterleitung des gesamten gewonnenen Permeatgases verbunden ist.

Während das Reformatgas die Membranen 4 passiert, vermindert sich sein Wasserstoffgehalt, und es wird als wasserstoffabgereichertes Raffinatgas wieder nach außen geleitet. Hierfür sind in der Nähe des Membranplattenhalters 14 Öffnungen an den Längsseiten der Zufuhrräume vorgesehen, die zum Beispiel durch einen Ringkanal um den Stapel Membranpakete herum miteinander verbunden sind. Der Ringkanal oder dergleichen ist mit einer Rohrleitung verbunden, die durch die Druckhülle 20 oder den Membranpakethalter 14 hindurch zur Außenseite des Membranmoduls führt.

Anhand von Figuren 6, 7 und 8 wird nun die Stützkonstruktion 8 zwischen je zwei Membranbaugruppen 2 näher beschrieben. Abweichend von diesem Ausführungsbeispiel kann man als Stützkonstruktion auch andere übereinander geschichtete gasdurchlässige

Strukturen verwenden bzw. kombinieren, z.B. ein Drahtnetz, Gewebe, Vlies oder einen Schaum (z.B. Metallschaum oder poröse Keramik) zwischen zwei Lochfolien, auf denen die Membranen einer Membranbaugruppe aufliegen, wobei die Zwischenschicht die Lochfolien abstützt und die Gasableitung aus der Membranbaugruppe ermöglicht, oder eine Zwischenschicht mit der unten beschriebenen, z.B. durch Stege gebildeten Kanalstruktur und beidseitigen Schichten aus Gewebe, Vlies oder Schaum oder dergleichen, auf der die Membranen aufliegen, oder irgendwelche anderen geeigneten Kombinationen solcher gasdurchlässigen Materialien.

Wie in Fig. 6 gezeigt, liegt die Membran 4 jeder Membranbaugruppe 2 reformatseitig auf einer Stützfolie 22 auf, die eine Vielzahl von winzigen Löchern 23 enthält, die auf verschiedene Arten über die Stützfolie 22 verteilt sein können. Figuren 7 (a) und (b) zeigen eine parallele bzw. eine versetzte Anordnung von runden Löchern 23, und Fig. 7 (c) zeigt ein Wabenmuster mit sechseckigen Löchern 23', deren Stege die geringste Abdeckung der Membranfläche verursachen, so dass die Diffusionsleistung möglichst wenig beeinträchtigt wird. In Fig. 7 (c) wird die Membran 4 zwar nicht von kreisförmigen Strukturen gestützt, welche die günstigste Spannungsverteilung liefern, jedoch erfolgt die Membranabstützung zumindest ungefähr entlang von Kreisen, so dass die Spannungsverteilung ebenfalls sehr günstig ist.

Gegenüber einem Drahtnetz oder einer unstrukturiert porösen Trägerschicht hat die gelochte Stützfolie 22 den Vorteil, dass die Membran so weitgehend wie möglich auf ebenen Flächen abgestützt wird und dass das Gas geradlinig und auf einem möglichst großen Querschnitt, d.h. mit minimalem Druckverlust, durch die Stützfolie 22 strömt.

Übrigens kann es aufgrund des direkten Kontakts zwischen der Membran 4 und der Stützfolie 22 intermetallische Diffusion geben, durch die intermetallische Phasen in der Membran 4 gebildet werden, die die Diffusionsleistung der Membran 4

beeinträchtigen können. Bei den oben beschriebenen Lochanordnungen geschieht dies allenfalls so nahe an den Rändern der Löcher 23, dass auf eine zusätzliche nicht reaktive Trennschicht zwischen der Membran 4 und der Stützfolie 22 verzichtet werden kann, die man andernfalls verwenden muss.

Zur Materialersparnis und für einen möglichst geringen Strömungswiderstand wird die Stützfolie 22 relativ dünn ausgeführt. Sie muss daher ebenfalls abgestützt werden, und außerdem muss das Permeatgas parallel zur Stützfolie 22 abgeleitet werden. Diese beiden Funktionen erfüllt eine Stützplatte 24 zwischen den Stützfolien 22 zweier Membranen 4 einer Membranbaugruppe 2, die nachfolgend beschrieben wird.

Die in Fig. 8 in Draufsicht gezeigte Stützplatte 24 enthält eine Vielzahl von geraden Rinnen 26, die parallel zueinander und zu den Membranen 4 verlaufen. Die Rinnen 26 münden an einem Ende der Stützplatte 24 in den entsprechenden Schlitz 16 im Membranpakethalter 14, wenn das Membranmodul zusammengebaut ist. Die Stützplatte 24 kann z.B. aus Blech hergestellt werden, das mit Stegen 28 versehen (wie in der Schnittansicht von Fig. 8 (b)) oder vielfach gebogen ist (wie in der Schnittansicht von Fig. 8 (c)), wodurch die Rinnen 26 gebildet werden.

Die Stege 28 können sehr dünn bzw. spitz gemacht werden, so dass die Löcher 24 in der Stützfolie 22 so wenig wie möglich abgedeckt werden. Das durch die Löcher 24 geströmte Permeatgas strömt mit minimalem Druckverlust durch die geraden Rinnen 26 zum Permeatgasauslass, wie in Fig. 4 mit einem Pfeil angezeigt.

Die Membranen 4 werden in rechteckiger Form aus Bandmaterial ausgeschnitten und jeweils gasdicht auf einen Membranrahmen 6 geschweißt oder zwischen zwei Membranrahmen 6 eingeschweißt, je nachdem, ob ein oder zwei Membranrahmen 6 pro Membranbaugruppe 14 verwendet werden. Ein bevorzugtes Schweißverfahren ist Widerstands-Rollnahtschweißen, bei dem die zusammenzuschweißenden Metallteile zwischen zwei Rollen durchgeführt werden, die gegeneinander gepresst werden und zwischen denen ein

elektrischer Strom fließt. Alternative Schweißverfahren sind Elektronenstrahlschweißen, Laserstrahlschweißen oder Ultraschallschweißen, oder die Membranen 4 können aufgelötet werden.

Wenn die Membranen 4 entlang Schweißnähten 30 mit außen und innen rechteckigen Membranrahmen 6 verschweißt sind, wie in Fig. 9 (a) gezeigt, und im Betrieb von unter Druck stehendem Reformatgas belastet werden, gibt auch die oben beschriebene Stützkonstruktion 8 ein wenig nach, wobei die Membran 4 durch Spannungsüberlagerung im Bereich der Ecken stärker gespannt wird als an den Seiten, wie in Fig. 9 durch Kraftvektoren veranschaulicht. Um diese Eckspannungen zu vermindern, werden die Membranrahmen 6 oder zumindest alle reformatseitigen Membranrahmen 6 innen mit gerundeten Ecken 31 versehen, wie in Fig. 9 (b) gezeigt.

Aufgrund der nachgebenden Stützkonstruktion 8 werden außerdem die Membranen 4 im Betrieb auf und hinter die membranseitigen Kanten der inneren Ränder der reformatseitigen Membranrahmen 6 gedrückt, wodurch hier eine Kerbbelastung entsteht. Um dies zu vermeiden, werden diese Kanten gerundet, wie in Fig. 10 gezeigt, die ein Teilquerschnitt durch einen Membranrahmen 6 ist. Die Rundungen 32 können durch Schleifen und/oder Polieren und/oder durch elektrische Abtragsverfahren hergestellt werden.

Bei der Herstellung der Membranbaugruppen werden die Membranen normalerweise bei Raumtemperatur geschweißt. Das Membranmaterial hat aber einen wesentlich geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Edelstahl, aus dem die Membranrahmen normalerweise hergestellt werden. Da das Membranmodul bei ca. 400 °C betrieben wird, wird das Membranmaterial im Betrieb auf Zug belastet.

In dem Ausführungsbeispiel von Fig. 11 wird dies dadurch vermieden, dass die Membran beim Schweißen mit einer Dehnungsreserve versehen wird. Diese wird dadurch hergestellt, dass die membranseitige Oberfläche jedes raffinatseitigen Membranrahmens

6 mit einer Rinne 34 versehen wird, die sich rings um den inneren Rand dieses Membranrahmens 6 erstreckt, und dass der permeatseitige Membranrahmen 6' innen etwas größer als der raffinatseitige Membranrahmen 6 gemacht wird, wie in Fig. 11 gezeigt, die ein Teilquerschnitt durch die zwei Membranrahmen 6, 6' und die Membran 4 dazwischen ist. Da der permeatseitige Membranrahmen 6' größer ist, ist die Rinne 34 für einen Niederhalter 36 zugänglich, mit dem die Membran 4 während des Schweißens in die Rinne 34 gedrückt wird.

Alternativ kann man die Membranrahmen 6 aus einem rost- und säurebeständigen Stahl herstellen, der ungefähr den gleichen oder einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten wie das Membranmaterial hat.

Wenn die Wärmeausdehnungskoeffizienten des Membranmaterials und der Membranrahmen 6 verschieden sind, muss man davon ausgehen, dass bei der Inbetriebnahme des Membranmoduls Verschiebungen zwischen der Membran 4 und der Stützkonstruktion 8 auftreten. Daher wird für eine Inbetriebnahme vorgeschlagen, dass das Membranmodul bis zur Betriebstemperatur ohne Differenzdruck aufgeheizt wird, damit sich die Membran 4 auf der Stützkonstruktion 8 verschieben kann. Da sich erst in diesem Temperaturbereich die gewünschte Abtrennfähigkeit der Membranen 4 für Wasserstoff einstellt, soll das Aufheizen möglichst schnell erfolgen.

Dies wird unterstützt durch die runde Bauform der Druckhülle 20, wie anhand von Fig. 5 beschrieben, wodurch gegenüber ebenen Endplatten ca. 50 % Masse eingespart werden kann. Außerdem wird durch den oben beschriebenen Aufbau des Membranmoduls erreicht, dass sich die Membranen 4 in der Aufheizphase, in der sie von heißem Reformatgas beaufschlagt werden, besonders schnell erwärmen, da der Membranpakethalter 14 mit den Schlitten 16, der die mechanische Fassung der Membranpakete 12 und damit eine Wärmebrücke bildet, stromabwärts liegt.

In den Zwischenräumen zwischen dem quaderförmigen Stapel der

Membranpakete 12 und der runden Druckhülle 20 können Isoliermaterialstücke mit halbmondförmigem Querschnitt angeordnet werden, die die Zwischenräume im wesentlichen ausfüllen und zur Wärmedämmung nach außen genutzt werden. Als Isoliermaterialstücke sind zum Beispiel Presslinge aus einem leichten mikroporösen Dämmmaterial oder Formteile aus Isoliermatten geeignet.

Fig. 12 ist eine Schnittansicht durch einen Stapel Membranpakete 12, wobei der Membranpakethalter 14 und die Druckhülle 20 weggelassen sind. In dieser schematischen Ansicht sind nur drei Membranpakete 12 mit je einer Membran 4 gezeigt; in der Praxis enthält ein Membranmodul sehr viele Membranpakete 12. Die Membranpakete 12 werden durch die voneinander beabstandeten Schlitzte 16 im Membranpakethalter 14 (Fig. 4) bzw. durch zusätzliche Bleche 38 in einem Abstand voneinander gehalten, um die Zufuhrräume für das Reformatgas abzugrenzen. Die Bleche 38 können sich außerdem entlang der Längsseiten der Membranpakete 12 erstrecken, oder man verschweißt diese an ihren Längsseiten direkt miteinander, um die Reformatgas-Strömung zwischen den Membranpaketen 12 zu halten.

Damit die ganz außen liegenden Membranen 4 auf gleiche Weise wie die innen liegenden Membranen 4 angeströmt werden, befindet sich in Fig. 12 links und rechts der zwei äußersten Membranpakete 12 jeweils eine gasdichte Platte 40, und zwar im gleichen Abstand wie die Abstände zwischen benachbarten Membranpaketen 12, welche die Dicke der Zufuhrräume definieren. Die Platten 40, die aufgrund der umgebenden Druckhülle 20 keine wesentlichen Kräfte aufnehmen müssen, sorgen für gleiche Geometrien bei der Zufuhr von Reformatgas.

Dennoch ist es schwierig, eine wirklich gleichmäßige Aufteilung aller Teilströme auf die einzelnen Membranen 4 zu erreichen, wenn die Zufuhrräume zwischen den Membranpaketen 12 und zwischen den äußersten Membranpaketen 12 und den gasdichten Platten 40 leer sind. Dies liegt daran, dass die hier auftretenden Druckdifferenzen klein sind, so dass sich bereits

geringe Maß- und Lageungenauigkeiten der Bauteile auf die Strömungsverteilung auswirken.

Um die Teilströme zu vergleichmäßigen, kann man die Zufuhr Räume mit plattenförmigen Bauteilen 42 aus porösem Material ausfüllen, wie in Fig. 12 gezeigt. Die plattenförmigen porösen Bauteile 42 sorgen nicht nur für genau definierte Strömungswiderstände in den einzelnen Teilströmen, sondern bewirken außerdem eine Gasdurchwirbelung, während sie von Gas durchströmt werden. Der Vorteil dieser Gasdurchwirbelung wird nachfolgend erläutert.

Aufgrund der an der Membran 4 ablaufenden Permeation (Diffusion) findet eine Wasserstoffverarmung statt, d.h. eine Wasserstoff-Partialdruckverminderung. Dabei entstehen zwei Konzentrationsgefälle: eines parallel zur Membran 4 in Strömungsrichtung und eines senkrecht auf der Membran 4. Diese Konzentrationsgefälle verringern die theoretisch mögliche Permeationsleistung.

Das Konzentrationsgefälle parallel zur Membran 4 kann durch geeignete Strömungsführung vermindert werden. Das Konzentrationsgefälle senkrecht auf der Membran 4 wird im vorliegenden Ausführungsbeispiel dadurch abgebaut, dass das Gas automatisch auch quer zu den Membranen 4 durchmischt wird, während es die plattenförmigen porösen Bauteile 42 durchströmt, so dass lokale Konzentrationsgefälle vermieden werden.

Als Material für die plattenförmigen porösen Bauteile 42 kommen zum Beispiel Drahtgestricke oder Schäume aus Metall oder Keramik in Betracht.

In Fig. 12 sind Reformatgas-Teilströme in die einzelnen Zufuhr Räume mit Pfeilen 44 eingezeichnet, und Permeatgas-Teilströme aus den Räumen, in denen sich die hier nicht eingezeichneten Stützkonstruktionen 8 befinden, sind mit Pfeilen 46 eingezeichnet. Die Permeatgas-Teilströme 46 treten durch die Schlitze 16 im Membranpakethalter 14 nach außen.

Raffinatgas-Teilströme treten an einem dem Reformatgas-Einlass entgegengesetzten Ende des Membranmoduls aus, wie für die beiden äußersten Zufuhrräume schematisch mit Pfeilen 48 angedeutet. Im Detail kann die Raffinatgasableitung z.B. über eine Ringleitung erfolgen, die sich nahe am Membranpakethalter 14 oder darin integriert um den Stapel Membranpakete 12 herum erstreckt und die Zufuhrräume miteinander und mit einer Rohrleitung verbindet, die durch die Druckhülle 20 oder den Membranpakethalter 14 hindurch zur Außenseite des Membranmoduls führt.

Membranmodulen wird häufig eine Hochtemperatur-Katalysatorstufe vorgeschaltet, die aus Kohlenmonoxid und Wasser zusätzlichen Wasserstoff sowie Kohlendioxid erzeugt. Eine solche Hochtemperatur-Katalysatorstufe 50, die in Fig. 12 schematisch eingezeichnet ist, kann in der gleichen Druckhülle 20 wie das Membranmodul untergebracht werden, so dass eine separate Druckhülle für die Hochtemperatur-Katalysatorstufe 50 eingespart wird.

Aufgrund der runden Druckhülle 20 hat man die Wahl, ob man die Hochtemperatur-Katalysatorstufe 50 rechteckig oder rund auslegen möchte. Durch geeignete Auslegung der Hochtemperatur-Katalysatorstufe 50, zum Beispiel mit einem Auslass, der sich gleichmäßig über die gesamte Breite des Stapels Membranpakete 12 erstreckt, kann außerdem die Gleichverteilung der in den Stapel Membranpakete 12 eintretenden Permeatgas-Teilströme 44 gefördert werden.

DaimlerChrysler AG

IPM/U/Que
01.07.2002Patentansprüche

1. Membranmodul zur Wasserstoffabtrennung, mit einer Vielzahl von ebenen Membranpaketen, die jeweils zwei Membranbaugruppen, die jeweils aus einem oder zwei Membranrahmen als Träger für eine wasserstoffselektive ebene Membran bestehen, sowie eine zwischen den Membranbaugruppen liegende Stützkonstruktion umfassen, wobei die Membranpakete einen Stapel bilden, in dem zwischen je zwei Membranpaketen ein Zufuhrraum für Reformatgas liegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Membranpakete (12) im wesentlichen kräftefrei übereinander liegen und von einer rotationssymmetrischen Druckhülle (20) umschlossen sind.

2. Membranmodul nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membranpakete (12) mindestens eine gerade Kante haben, mit der sie an einem Membranpakethalter (14) befestigt sind, der Öffnungen (16) zur Ableitung von Permeatgas enthält.

3. Membranmodul nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Membranpakethalter (14) eine Grundfläche der rotations-symmetrischen Druckhülle (20) bildet.

4. Membranmodul nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Membranpakethalter (14) kreisförmig ist und die rotations-symmetrische Druckhülle (20) zylindrisch ist.

5. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützkonstruktion (8) gelochte Stützfolien (22), die die Membranen (4) jeder Membranbaugruppe (2) gegen die transmembrane Druckdifferenz abstützen, und eine Stützplatte (24) zwischen den zwei Stützfolien (22) jeder Membranbaugruppe (2) umfasst, wobei die Stützplatte (24) eine Vielzahl von geraden Rinnen (26) enthält, die parallel zueinander und zu den Membranen (4) verlaufen.

6. Membranmodul nach Anspruch 2 und Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rinnen (26) in die Öffnungen (16) im Membranpakethalter (14) münden.

7. Membranmodul nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass jede Stützplatte (24) aus Blech besteht, das mit Stegen (28) versehen oder vielfach gebogen ist, um die Rinnen (26) zu bilden.

8. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der innere Rand jedes Membranrahmens (6) die Form eines Rechtecks mit gerundeten Ecken (31) hat.

9. Membranmodul nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass jede Membran (4) entlang ihrer Ränder gasdicht zwischen zwei Membranrahmen (6) oder auf einen Membranrahmen (6) geschweißt ist.

10. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass alle membranseitigen Kanten der inneren Ränder aller reformatseitigen Membranrahmen gerundet (32) sind.

11. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ebene Oberfläche eines der beiden Membranrahmen (6) einer Membranbaugruppe (2) eine Rinne (34) enthält, die sich rings um den inneren Rand dieses Membranrahmens erstreckt und die für einen Niederhalter (36) zugänglich ist, der die Membran (4) während des Schweißens in die Rinne (34) drückt.

12. Membranmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Membranrahmen (6) aus Stahl bestehen, der ungefähr den gleichen oder einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten wie das Membranmaterial hat.

13. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem obersten und untersten Membranpaket des Stapels Membranpakete (12) ein ebenso großer Zufuhrraum wie zwischen zwei benachbarten Membranpaketen vorgesehen ist, wobei die obersten und untersten Zufuhrräume durch gasdichte Platten (40) abgegrenzt werden, die den Stapel Membranpakete nach oben und nach unten abschließen.

14. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Zufuhrraum eine Einrichtung zur Gasdurchwirbelung (42) enthält.

15. Membranmodul nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Gasdurchwirbelung (42) ein plattenförmiges Bauteil aus porösem Material ist, das den Zufuhrraum im wesentlichen ausfüllt.

16. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine den Membranpaketen (12) vorgeschaltete Hochtemperatur-Katalysatorstufe (50) enthält, die innerhalb der Druckhülle (20) untergebracht ist.

17. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenräume zwischen dem Stapel Membranpakete (12) und der rotationssymmetrischen Druckhülle (20) mit Isoliermaterial ausgefüllt sind.

18. Membranmodul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich auf der von der Druckhülle (20) abgewandten Seite des Membranpakethalters (14) ein Gassammler über alle Öffnungen (16) im Membranpakethalter (14) erstreckt.

Fig. 1

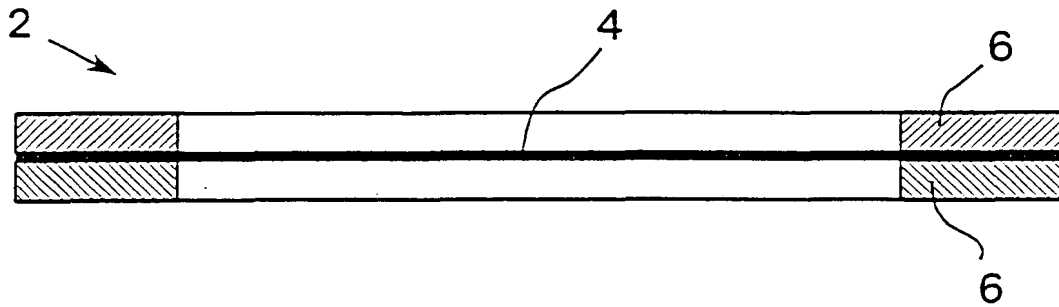


Fig. 2

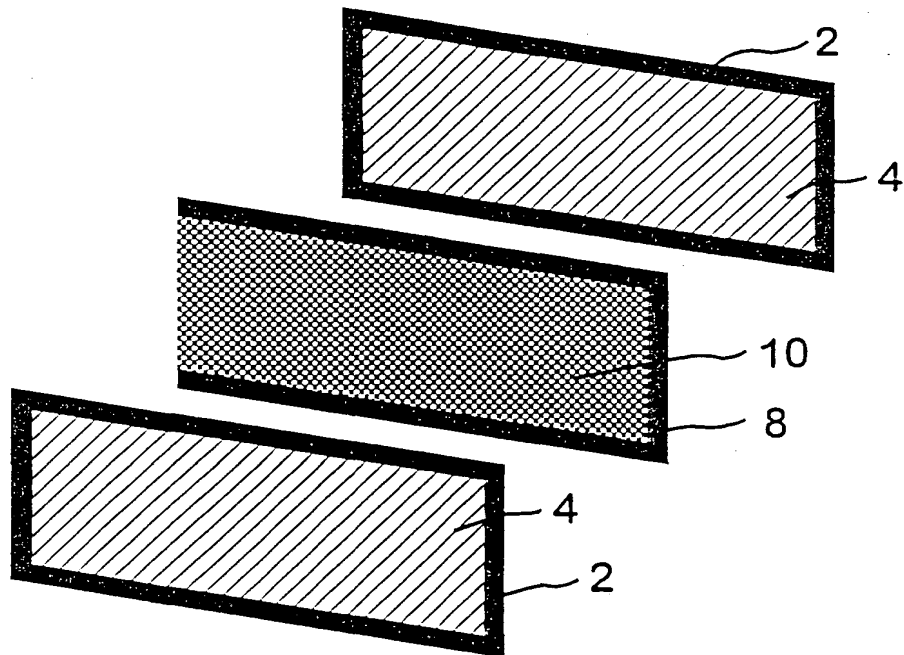


Fig. 3

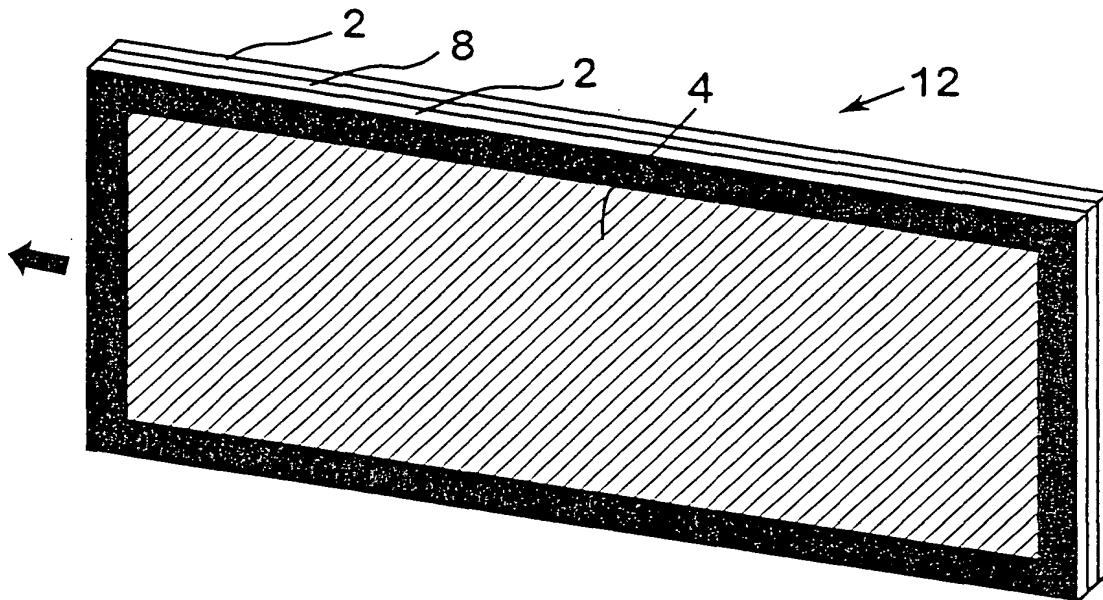
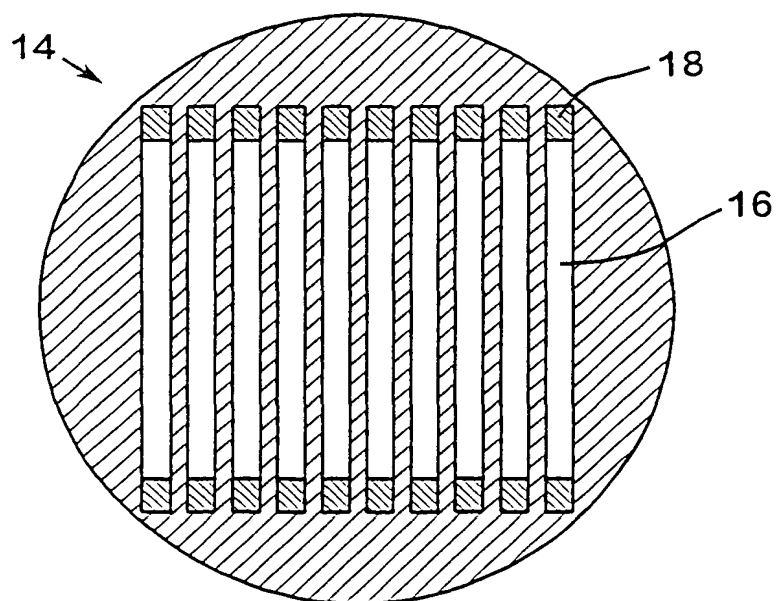


Fig. 4



P112871

3/6

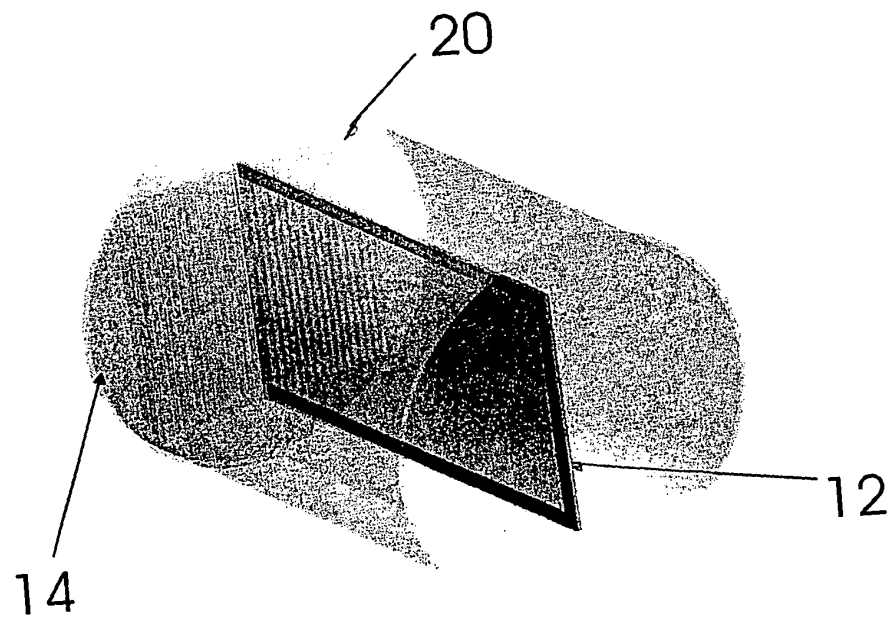


Fig. 5

Fig. 6

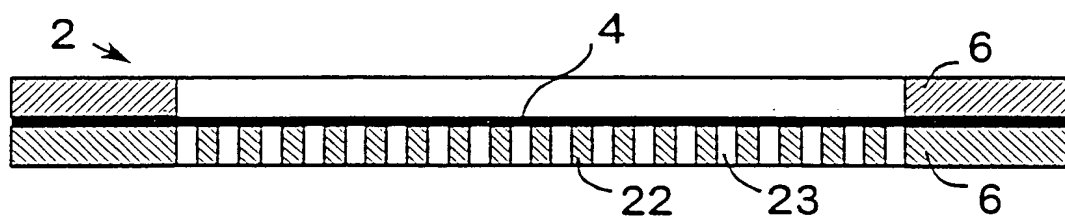


Fig. 7

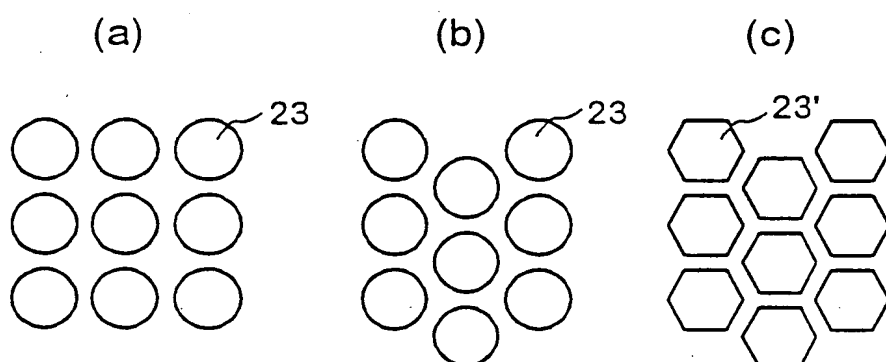
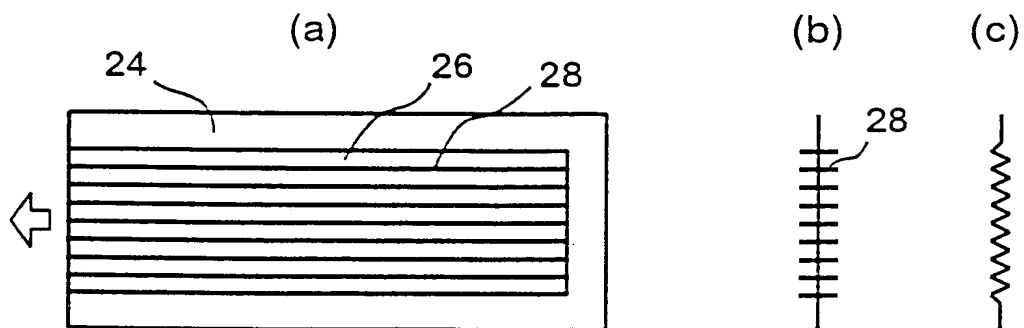


Fig. 8



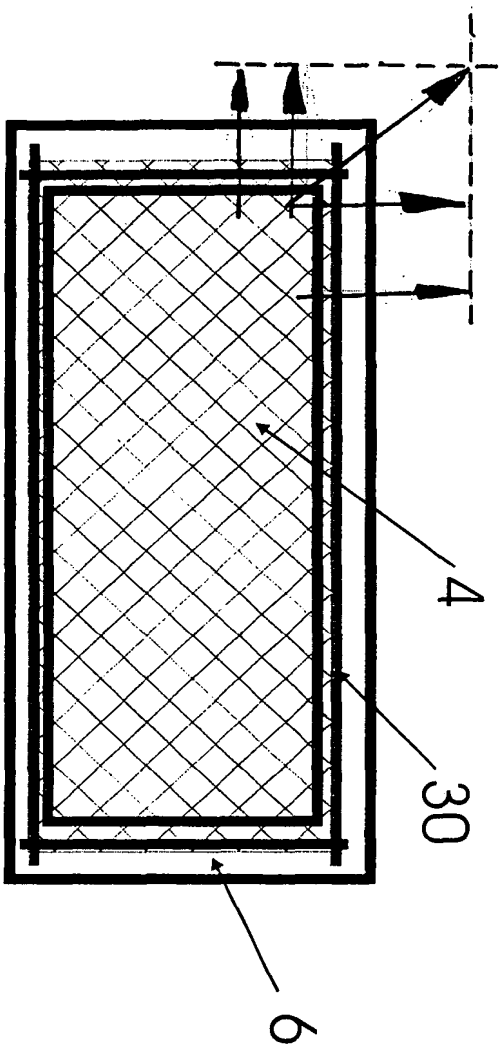


Fig. 9 (a)

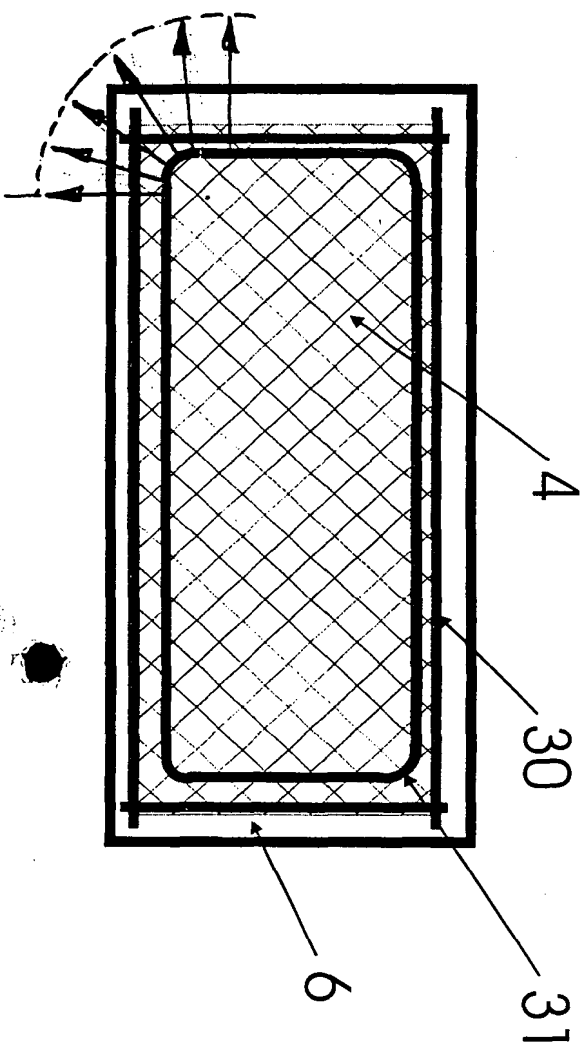


Fig. 9 (b)

Fig. 10

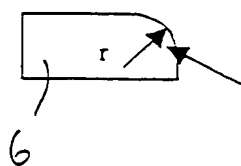


Fig. 11

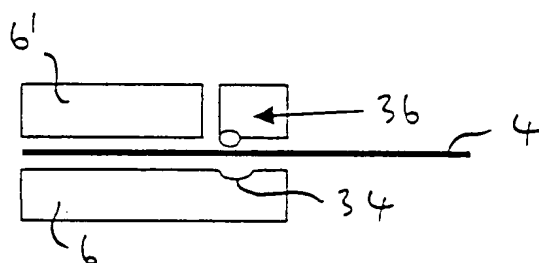
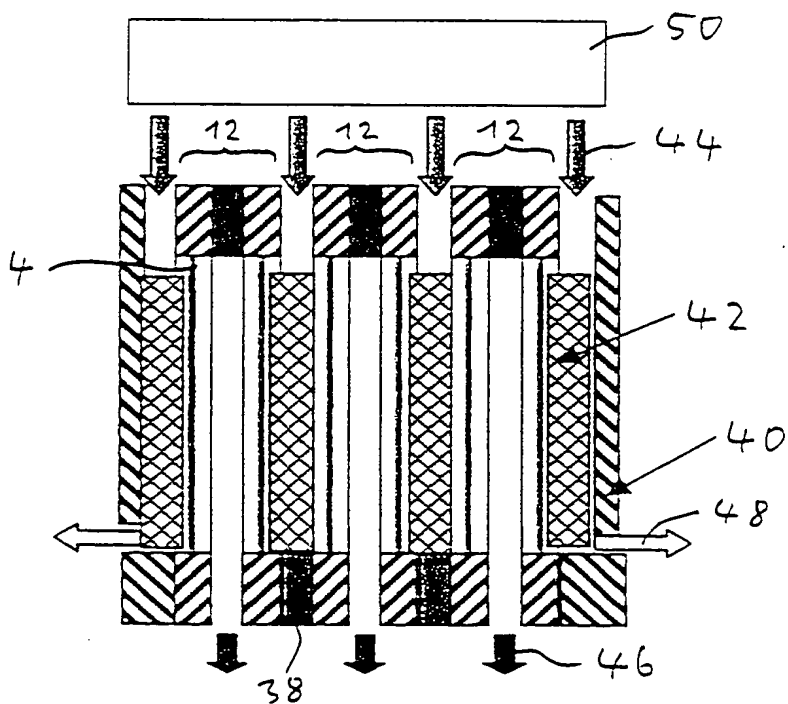


Fig. 12



DaimlerChrysler AG

IPM/U/Que
01.07.2002Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Membranmodul zur Wasserstoffabtrennung, mit einer Vielzahl von ebenen Membranpaketen (12), die jeweils zwei Membranbaugruppen (2), die jeweils aus einem oder zwei Membranrahmen (6) als Träger für eine wasserstoffselektive ebene Membran (4) bestehen, sowie eine zwischen den Membranbaugruppen (2) liegende Stützkonstruktion (8) umfassen, wobei die Membranpakete (12) einen Stapel bilden, in dem zwischen je zwei Membranpaketen ein Zufuhrraum für Reformatgas liegt. Gemäß der Erfindung wird ein Membranmodul mit geringerem Gewicht und geringerer Wärmekapazität geschaffen, indem die Membranpakete (12) im wesentlichen kräftefrei übereinander liegen und von einer rotationssymmetrischen Druckhülle (20) umschlossen sind.

(Fig. 3)

Fig. 3

